

Rec'd PCT/PTO 28 FEB 2005

PCT/JP 03/09735

31.07.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 19 SEP 2003
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年12月27日

出願番号
Application Number: 特願 2002-382476

[ST. 10/C]: [JP 2002-382476]

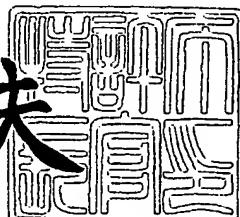
出願人
Applicant(s): TDK株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

2003年 9月 5日

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P-04653

【提出日】 平成14年12月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01F 1/34

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 福地 英一郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 高川 建弥

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 村瀬 琢

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100100077

【弁理士】

【氏名又は名称】 大場 充

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-280545

【出願日】 平成14年 9月26日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 085823

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フェライト材料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Fe_2O_3 ：62～68mol%、 ZnO ：12～20mol%、 NiO ：0.2～5mol%、残部実質的に MnO を主成分とする焼結体からなり、

100°Cにおける飽和磁束密度が450mT以上（測定磁界：1194A/m）、かつコア損失の最小値が1200kW/m³以下（測定条件：100kHz、200mT）であることを特徴とするフェライト材料。

【請求項2】 第1副成分として、 Si を SiO_2 換算で250ppm以下（ただし、Oを含まず）および Ca を CaCO_3 換算で2500ppm以下（ただし、Oを含まず）を含むことを特徴とする請求項1に記載のフェライト材料。

【請求項3】 Fe_2O_3 ：62～68mol%、 ZnO ：12～23mol%、残部実質的に MnO を主成分とする焼結体からなり、かつ、

第1副成分として、 Si を SiO_2 換算で80～250ppmおよび Ca を CaCO_3 換算で800～2500ppmを含むとともに、

100°Cにおける飽和磁束密度が450mT以上（測定磁界：1194A/m）、かつコア損失の最小値が1200kW/m³以下（測定条件：100kHz、200mT）であることを特徴とするフェライト材料。

【請求項4】 前記 SiO_2 の含有量と前記 CaCO_3 の含有量との重量比（ SiO_2 の含有量/ CaCO_3 の含有量）が0.04～0.25であることを特徴とする請求項2または3に記載のフェライト材料。

【請求項5】 第2副成分として、 Nb_2O_5 ：400ppm以下（ただし、Oを含まず）、 ZrO_2 ：1000ppm以下（ただし、Oを含まず）、 Ta_2O_5 ：1000ppm以下（ただし、Oを含まず）、 In_2O_5 ：1000ppm以下（ただし、Oを含まず）、 Ga_2O_5 ：1000ppm以下（ただし、Oを含まず）の一種または二種以上を含むことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のフェライト材料。

【請求項6】 第3副成分として、 SnO_2 ：10000ppm以下（た

し、0を含まず) およびTiO₂: 10000 ppm以下 (ただし、0を含まず) の一種または二種を含むことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のフェライト材料。

【請求項7】 第4副成分として、P換算でのPの化合物: 35 ppm以下 (ただし、0を含まず) 、MoO₃: 1000 ppm以下 (ただし、0を含まず) 、V₂O₅: 1000 ppm以下 (ただし、0を含まず) 、GeO₂: 1000 ppm以下 (ただし、0を含まず) 、Bi₂O₃: 1000 ppm以下 (ただし、0を含まず) 、Sb₂O₃: 3000 ppm以下 (ただし、0を含まず) の一種または二種以上を含むことを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のフェライト材料。

【請求項8】 コア損失が最小値を示す温度であるボトム温度が60～130℃の範囲に存在し、かつ室温における初透磁率が700以上であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のフェライト材料。

【請求項9】 相対密度が93%以上、平均結晶粒径が5～30 μmである焼結体から構成されることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のフェライト材料。

【請求項10】 100℃における飽和磁束密度が500mT以上 (測定磁界: 1194 A/m) 、コア損失の最小値が1000 kW/m³以下 (測定条件: 100 kHz、200 mT) 、コア損失が最小値を示す温度であるボトム温度が80～120℃、室温での初透磁率が800以上であることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載のフェライト材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、100℃近傍の温度域における飽和磁束密度、透磁率が高く、かつ低損失なフェライト材料、およびこれを用いたトランス、リアクタ等の電子部品に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子機器の小型化、高出力化が進んでいる。それに伴い各種部品の高集積化、高速処理化が進み、電力を供給する電源ラインの大電流化が要求されている。また、CPUをはじめとする部品などからの発熱、あるいは自動車用電子回路のように使用環境温度の高い条件下など、高温域においても所定の性能を保つ電源ラインが要求されている。したがって、電源ラインに用いられるトランジスタやリアクタにも、高温下において大電流で使用されることが求められる。

これらトランジスタやリアクタに使用される材料としては、軟磁性金属材料とフェライト材料があり、さらにフェライト材料はMnZn系フェライトとNi系フェライトに分類される。

軟磁性金属材料はフェライトに比べて飽和磁束密度が高いため、より大きな電流を流しても磁気飽和を起さない。しかしながら、軟磁性金属材料は、一般的に損失が高い、値段が高い、比重が高い、防錆性に劣るといった問題がある。

一方、フェライトはコストパフォーマンスに優れ、数10kHzから数100kHzの周波数帯域において損失が低いという利点がある。また、Ni系フェライトより飽和磁束密度が高いMnZn系フェライトが一般的に大電流用のトランジスタおよびチョークコイルに使用されている。しかしながら、近年の仕様要求の高度化に対しては、MnZn系フェライトであっても100°C近傍の高温域（以下、単に高温域という）で飽和磁束密度が不十分であった。

【0003】

そこで、高温域における飽和磁束密度を向上するための検討が種々行われている。その中で例えば、特開2000-159523号公報には、酸化鉄の含有量が60～75mol%、酸化亜鉛の含有量が0～20mol%（ただし、0を含まず）および残部が酸化マンガンからなり、100°Cでの飽和磁束密度が450mT以上であり、かつ50kHz、150mTでのコア損失の最小値が1500kW/m³以下であるフェライト焼結体が開示されている。

一方で、MnZn系フェライトの低損失化についても種々の提案がなされている。例えば、特公昭63-59241号公報、特開平6-310321号公報、同11-3813号公報等である。

【0004】

【特許文献1】

特開2000-159523号公報（特許請求の範囲）

【特許文献2】

特公昭63-59241号公報（特許請求の範囲）

【特許文献3】

特開平6-310321号（特許請求の範囲）

【特許文献4】

特開平11-3813号公報（特許請求の範囲）

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

特開2000-159523号公報に開示されたフェライト焼結体は、MnZn系フェライトの鉄量を増加することにより、高温度域で高飽和磁束密度を実現しているが、損失値は未だ高いレベルにある。特開2000-159523号公報に開示された材料のうちで比較的損失が低い材料は、損失値が最小を示す温度（本明細書中でボトム温度という）が20℃近傍にある。この材料は、一般的なトランス、リアクタ用コアが使用される温度帯域である60～130℃において、損失の温度依存性が正の傾きになり、自己発熱による熱暴走の危険性を含んでいる。

【0006】

前述した特公昭63-59241号公報に開示されたフェライト材料は、150℃以上の温度域での低損失化を図っているが、飽和磁束密度に関する考慮はなされていない。また、ボトム温度が150℃以上であるため一般的なトランス、リアクタ用コアが使用される温度帯域では、損失、初透磁率の劣化を招く。特開平6-310321号公報、同11-3813号公報に開示されたフェライト材料も、高温域における飽和磁束密度と低損失に関する特性とを兼備することができなかった。

本発明は、このような技術的課題に基づいてなされたもので、高温域における飽和磁束密度が高く、かつ損失が低いフェライト材料の提供を課題とする。さらに本発明は、ボトム温度が60～130℃の範囲にあるフェライト材料の提供を

課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、フェライト材料を構成する成分およびその量を選択することにより、高温域における飽和磁束密度が高く、かつ低損失のフェライト材料を得ることに成功した。このフェライト材料は、 Fe_2O_3 ：6.2～6.8 mol%、 ZnO ：1.2～2.0 mol%、 NiO ：0.2～5 mol%、残部実質的に MnO を主成分とする焼結体からなり、100°Cにおける飽和磁束密度が450 mT以上（測定磁界：1194 A/m）、かつコア損失の最小値が1200 kW/m³以下（測定条件：100 kHz、200 mT）であることを特徴としている。

本発明のフェライト材料において、第1副成分として、 Si を SiO_2 換算で250 ppm以下（ただし、Oを含まず）および Ca を CaCO_3 換算で250 ppm以下（ただし、Oを含まず）を含むことが望ましい。ここで、第1副成分として、 Si および Ca を含有させる場合には、 Si 、 Ca をそれぞれ SiO_2 換算、 CaCO_3 換算で $\text{SiO}_2/\text{CaCO}_3$ （重量比）が0.04～0.25になるように設定することが有効である。

【0008】

以上では、本発明のうち、主成分に Ni を含む MnZnNi 系フェライト材料について示したが、上述した第1副成分の含有は、主成分に Ni を含まない MnZn 系フェライト材料においても有効である。すなわち、本発明は、 Fe_2O_3 ：6.2～6.8 mol%、 ZnO ：1.2～2.3 mol%、残部実質的に MnO を主成分とする焼結体からなり、かつ、第1副成分として、 Si を SiO_2 換算で80～250 ppmおよび Ca を CaCO_3 換算で800～2500 ppmを含むとともに、100°Cにおける飽和磁束密度が450 mT以上（測定磁界：1194 A/m）、かつコア損失の最小値が1200 kW/m³以下（測定条件：100 kHz、200 mT）であることを特徴とするフェライト材料を提供する。主成分の量を上記範囲内にするとともに、 Si および Ca をフェライト材料に所定量含有させることで、主成分として NiO を含まない組成系においても、高温域における飽和磁束密度が高く、かつ低損失のフェライト材料を得ることができる

。

【0009】

上述した本発明のMnZnNi系フェライト材料およびMnZn系フェライト材料において、さらに、第2副成分として、Nb₂O₅：400 ppm以下（ただし、Oを含まず）、ZrO₂：1000 ppm以下（ただし、Oを含まず）、Ta₂O₅：1000 ppm以下（ただし、Oを含まず）、In₂O₅：1000 ppm以下（ただし、Oを含まず）、Ga₂O₅：1000 ppm以下（ただし、Oを含まず）の一種または二種以上を含むことが望ましい。さらにまた、第3副成分として、SnO₂：10000 ppm以下（ただし、Oを含まず）およびTiO₂：10000 ppm以下（ただし、Oを含まず）の一種または二種を含むことができる。

【0010】

ところで、フェライト材料において高い飽和磁束密度を得るために、主組成中のFe量を増加させることが有効である。その一方で、Fe量の増加に伴い、焼結が進みにくくなるため、Fe-rich組成を選択した場合には、焼成温度を上昇させる必要がある。ところが、焼成温度を上昇させると、Zn成分が蒸発してしまい、コア損失が大きくなってしまう。さらに、焼成温度を上昇させることは、使用エネルギーの増大、使用炉材のコスト上昇等を招き、工業的にデメリットとなりうる。こうしたデメリットを排除しつつ、高温域における飽和磁束密度が高く、かつ低損失のフェライト材料を得るために、本発明者は様々な検討を行った。その結果、以下に述べる第4副成分が、低温焼成に有効に寄与することを知見した。すなわち、本発明のMnZnNi系フェライト材料およびMnZn系フェライト材料において、第4副成分として、P換算でのPの化合物：35 ppm以下（ただし、Oを含まず）、MoO₃：1000 ppm以下（ただし、Oを含まず）、V₂O₅：1000 ppm以下（ただし、Oを含まず）、GeO₂：1000 ppm以下（ただし、Oを含まず）、Bi₂O₃：1000 ppm以下（ただし、Oを含まず）、Sb₂O₃：3000 ppm以下（ただし、Oを含まず）の一種または二種以上を含むことが望ましい。これらの第4副成分を含有させることで、1350℃以下、さらには1300℃近傍という比較的低温での焼成が可

能となる。詳しくは後述するが、第4副成分を本発明が推奨する範囲で含有させることによって、1350℃以下で焼成した場合にも、高温域における飽和磁束密度が高く、かつ低損失のフェライト材料を得ることが可能となる。

【0011】

以上の本発明によるMnZnNi系フェライト材料およびMnZn系フェライト材料は、コア損失が最小値を示す温度であるボトム温度が60～130℃の範囲に存在し、かつ室温における初透磁率が700以上という特性を備えることができる。また、本発明によるフェライト材料は93%以上という高い相対密度を有し、しかも5～30μmという微細な結晶組織を有する焼結体として提供される。そして、本発明によるフェライト材料は100℃における飽和磁束密度が500mT以上（測定磁界：1194A/m）、コア損失の最小値が1000kW/m³以下（測定条件：100kHz、200mT）、コア損失が最小値を示す温度であるボトム温度が80～120℃、室温での初透磁率が800以上という従来にない特性を得ることができる。

【0012】

【発明の実施の形態】

はじめに、本発明における成分の限定理由を説明する。Fe₂O₃の量を増加すると高温域における飽和磁束密度が向上する一方、コア損失が劣化する傾向にある。Fe₂O₃が62mol%より少ないと高温域における飽和磁束密度が低下する。一方、Fe₂O₃が68mol%を超えるとコア損失の増大が顕著となる。したがって、本発明ではFe₂O₃を62～68mol%とする。この範囲では、Fe₂O₃量の増加に伴ってボトム温度は高温側へシフトする。望ましいFe₂O₃の量は63～67mol%、さらに望ましいFe₂O₃の量は63～66mol%である。

【0013】

ZnOの量も飽和磁束密度およびコア損失に影響を与える。ZnOが12mol%より少ないと飽和磁束密度が低下するとともに、損失が大きくなる。また、ZnOが20mol%を超えると飽和磁束密度が低下するとともに、損失が大きくなる。したがって本発明ではZnOを12～20mol%とする。この範囲で

は、ZnO量の増加に伴ってボトム温度は高温側へシフトする。望ましいZnOの量は13～19mol%、さらに望ましいZnOの量は14～18mol%である。

【0014】

NiOは、キュリー温度の上昇に伴い飽和磁束密度を向上するのに有効である。その効果を享受するために、本発明では0.2mol%以上含有する。しかし、5mol%を超えて含有せしめると、損失が大きくなる。したがって本発明では、NiOの量を0.2～5mol%とする。望ましいNiOの量は0.5～4mol%、さらに望ましいNiOの量は2～4mol%である。

本発明のフェライト材料は主成分として、上記以外に実質的な残部としてMnOを含む。

【0015】

以上、本発明のフェライトをMnZnNi系とする場合の組成の限定理由について述べたが、以下に詳述する第1～第4副成分の添加は、MnZnNi系フェライトに限らず、主成分としてNiを含まないMnZn系フェライトの場合も有効である。

MnZn系フェライトを主成分とする場合には、Fe₂O₃の量を6.2～6.8mol%、ZnOの量を1.2～2.3mol%、そして実質的な残部をMnOとともに、第1副成分としてSiをSiO₂換算で250ppm以下（ただし、0を含まず）およびCaをCaCO₃換算で2500ppm以下（ただし、0を含まず）を含むことが望ましい。第1副成分を含有させることで、Niを含まないMnZn系フェライトにおいても、コア損失の増加を抑制しつつ、飽和磁束密度を増加させることが可能となる。MnZn系フェライトを主成分とする場合における望ましいFe₂O₃の量は6.2～6.7mol%、望ましいZnOの量は1.3～2.2mol%、さらに望ましいFe₂O₃の量は6.3～6.7mol%、さらに望ましいZnOの量は1.5～2.1mol%である。

【0016】

つぎに、副成分の限定理由について説明する。

本発明のフェライト材料は、第1副成分としてSiをSiO₂換算で250p

pm以下（ただし、0を含まず）およびCaをCaCO₃換算で2500ppm以下（ただし、0を含まず）を含むことができる。SiおよびCaは、結晶粒界に偏析して高抵抗層を形成して低損失に寄与するとともに焼結助剤として焼結密度を向上する効果を有する。SiがSiO₂換算で250ppmを超える、あるいはCaがCaCO₃換算で2500ppmを超えると、不連続異常粒成長による損失の劣化が大きい。そこで本発明では、SiをSiO₂換算で250ppm以下、CaがCaCO₃換算で2500ppm以下とする。一方、SiがSiO₂換算で80ppm未満、あるいはCaがCaCO₃換算で800ppm未満では上記効果を十分に得ることができないため、SiはSiO₂換算で80ppm以上、CaはCaCO₃換算で800ppm以上、含有させることが望ましい。さらに望ましいSiおよびCaの含有量はSiはSiO₂換算で80～200ppm、CaはCaCO₃換算で1000～1800ppm、より望ましいSiおよびCaの含有量はSiはSiO₂換算で80～150ppm、CaはCaCO₃換算で1200～1700ppmである。

【0017】

また、SiとCaを複合添加する場合には、Si、CaをそれぞれSiO₂換算、CaCO₃換算でSiO₂/CaCO₃（重量比）が0.04～0.25、より望ましくは0.05～0.2の範囲になるように設定することが有効である。

【0018】

本発明は第2副成分として、Nb₂O₅:400ppm以下（ただし、0を含まず）、ZrO₂:1000ppm以下（ただし、0を含まず）、Ta₂O₅:1000ppm以下（ただし、0を含まず）、In₂O₅:1000ppm以下（ただし、0を含まず）、Ga₂O₅:1000ppm以下（ただし、0を含まず）の一種または二種以上を含むことができる。これらの第2副成分を含有することによって、飽和磁束密度の向上および／または損失低減という効果を得ることができる。その効果を十分に享受するためには、Nb₂O₅、ZrO₂、Ta₂O₅、In₂O₅、Ga₂O₅は50ppm以上含有させることが望ましい。さらに望ましい含有量は、Nb₂O₅:80～300ppm、ZrO₂、Ta₂O₅、In₂O₅、Ga₂O₅は200～800ppmである。なお、第2副成分を複合して添加する場合

、添加量の合計は1000 ppm以下とすることが望ましい。

【0019】

本発明は第3副成分として、SnO₂：10000 ppm以下（ただし、0を含まず）およびTiO₂：10000 ppm以下（ただし、0を含まず）の一種または二種を含むことができる。SnO₂およびTiO₂は、結晶粒内、結晶粒界に存在し損失低減の効果がある。10000 ppmを超えると、不連続異常粒成長による損失の劣化や飽和磁束密度の低下を招く。そのために本発明では、SnO₂およびTiO₂の上限値を各々10000 ppmとする。一方、以上の効果を十分享受するためには、第3副成分を500 ppm以上含有させることが望ましい。さらに望ましいSnO₂およびTiO₂の量は1000～8000 ppm、より望ましいSnO₂およびTiO₂の含有量は1000～7000 ppmである。なお、第3副成分を複合して添加する場合、添加量の合計は10000 ppm以下とすることが望ましい。

【0020】

本発明は第4副成分として、P換算でのPの化合物：35 ppm以下（ただし、0を含まず）、MoO₃：1000 ppm以下（ただし、0を含まず）、V₂O₅：1000 ppm以下（ただし、0を含まず）、GeO₂：1000 ppm以下（ただし、0を含まず）、Bi₂O₃：1000 ppm以下（ただし、0を含まず）、Sb₂O₃：3000 ppm以下（ただし、0を含まず）の一種または二種以上を含むことができる。第4副成分は、焼結助剤として焼結密度を向上する効果を有するとともに、低温焼成に寄与する。具体的には、第4副成分を本発明が推奨する範囲内で含めることにより、1340℃以下、さらには約1300℃という比較的低温で焼成を行った場合にも、95%以上の相対密度、450 mT以上の飽和磁束密度（測定磁界：1194 A/m）、かつコア損失の最小値を1000 kW/m³以下（測定条件：100 kHz、200 mT）とすることが可能となる。その効果を十分に享受するためには、MoO₃、V₂O₅、GeO₂、Bi₂O₃、Sb₂O₃は50 ppm以上、P換算でのPの化合物は5 ppm以上含有されることが望ましい。

【0021】

より望ましい含有量は、 MoO_3 、 V_2O_5 については700 ppm以下、 GeO_2 、 Bi_2O_3 については500 ppm以下である。 MoO_3 、 V_2O_5 のさらに望ましい含有量は100～600 ppm、 GeO_2 、 Bi_2O_3 のさらに望ましい含有量は100～400 ppmである。また、P換算でのPの化合物の望ましい含有量は25 ppm以下、さらに望ましい含有量は5～20 ppmである。 Sb_2O_3 についての望ましい含有量は2500 ppm以下、さらに望ましい含有量は200～2000 ppmである。なお、第4副成分を複合して添加する場合、添加量の合計は2500 ppm以下とすることが望ましい。

【0022】

本発明のフェライト材料は、上述した組成を適宜選択することにより、100°Cにおける飽和磁束密度が450 mT以上（測定磁界：1194 A/m）、かつコア損失の最小値が1200 kW/m³以下（測定条件：100 kHz、200 mT）という特性を得ることができる。特に、望ましい組成を選択することにより、100°Cにおける飽和磁束密度が500 mT以上（測定磁界：1194 A/m）、コア損失の最小値が1000 kW/m³以下（測定条件：100 kHz、200 mT）という従来では得ることのできなかった特性を得ることができる。

【0023】

本発明のフェライト材料は、以上の特性に加えて、ボトム温度を60～130°C、さらには80～120°Cの範囲に設定することができる。したがって、本発明のフェライト材料を用いたフェライト部品は、その実用的な使用温度帯域にボトム温度が存在することになる。しかも本発明のフェライト材料は、室温における初透磁率が700、さらには800以上という高い値を有している。

【0024】

次に、本発明によるフェライト材料にとって好適な製造方法を説明する。

主成分の原料としては、酸化物または加熱により酸化物となる化合物の粉末を用いる。具体的には、 Fe_2O_3 粉末、 Mn_3O_4 粉末および ZnO 粉末等を用いることができる。なお、主成分を MnZnNi 系とする場合には、さらに NiO 粉末等を用意する。各原料粉末の平均粒径は0.1～3.0 μm の範囲で適宜選択すればよい。

主成分の原料粉末を湿式混合した後、仮焼きを行う。仮焼きの温度は800～1000℃の範囲内の所定温度で、また雰囲気はN₂～空気の間で行えばよい。仮焼きの安定時間は0.5～5.0時間の範囲で適宜選択すればよい。仮焼き後、仮焼き体を例えば、平均粒径0.5～2.0μm程度まで粉碎する。なお、本発明では、上述の主成分の原料に限らず、2種以上の金属を含む複合酸化物の粉末を主成分の原料としてもよい。例えば、塩化鉄、塩化マンガンを含有する水溶液を酸化培焼することによりFe、Mnを含む複合酸化物の粉末が得られる。この粉末とZnO粉末を混合して主成分原料としてもよい。このような場合には、仮焼きは不要である。

【0025】

同様に副成分の原料として、酸化物または加熱により酸化物となる化合物の粉末を用いることもできる。具体的には、SiO₂、CaCO₃、Nb₂O₅、ZrO₂、Ta₂O₅、In₂O₅、Ga₂O₅、SnO₂、TiO₂、MoO₃、V₂O₅、GeO₂、Bi₂O₃、Sb₂O₃等を用いることができる。また、第4副成分としてP化合物を選択する場合には、加熱によりP化合物が得られる粉末、例えば(Ca₃(PO₄)₂)等を用いることができる。これら副成分の原料粉末は、仮焼き後に粉碎された主成分の粉末と混合される。ただし、主成分の原料粉末と混合した後に、主成分とともに仮焼きに供することもできる。

【0026】

主成分および副成分からなる混合粉末は、後の成形工程を円滑に実行するために顆粒に造粒される。造粒は例えばスプレードライヤを用いて行うことができる。混合粉末に適当な結合材、例えばポリビニルアルコール(PVA)を少量添加し、これをスプレードライヤで噴霧、乾燥する。得られる顆粒の粒径は80～200μm程度とすることが望ましい。

【0027】

得られた顆粒は、例えば所定形状の金型を有するプレスを用いて所望の形状に成形され、この成形体は焼成工程に供される。

焼成工程においては、焼成温度と焼成雰囲気を制御する必要がある。

焼成温度は1250～1450℃の範囲から適宜選択することができるが、本

発明のフェライト材料の効果を十分引き出すには、1300～1400℃の範囲で焼成することが望ましい。

【0028】

本発明によるフェライト材料は、93%以上、さらに望ましくは95%以上の相対密度を得ることができる。

本発明によるフェライト材料は、平均結晶粒径は5～30μmの範囲とすることが望ましい。結晶粒径が小さいとヒステリシス損失が大きくなり、一方結晶粒径が大きいと渦電流損失が大きくなるからである。望ましい平均結晶粒径は、10～20μmである。

【0029】

【実施例】

以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。

(第1実施例)

表1に示す組成を有するフェライトコアを作製した。

主成分の原料には、Fe₂O₃粉末、MnO粉末、ZnO粉末およびNiO粉末を用い、これらを湿式混合した後、900℃で2時間仮焼した。

次いで、主成分の原料の仮焼物と副成分の原料とを混合した。副成分の原料には、SiO₂粉末、CaCO₃粉末、Nb₂O₅粉末を用いた。主成分原料の仮焼物に副成分の原料を添加して、粉碎しながら混合した。粉碎は、仮焼物の平均粒径が約1.5μmとなるまで行った。得られた混合物にバインダを加え、顆粒化した後、成形してトロイダル形状の成形体を得た。

【0030】

得られた成形体を酸素分圧制御下において、温度1350℃（安定部5時間、安定部酸素分圧1%）で焼成することにより、フェライトコアを得た。

また、このフェライトコアを用いて、100℃における飽和磁束密度（Bs, 測定磁界：1194A/m）、コア損失の最小値（Pcv, 測定条件：100kHz, 200mT）、初透磁率（μi, 測定温度：25℃）を測定した。その結果を表1に併せて示す。また、表1中、従来例1～4は、特開2000-159523号公報に開示されたMn-Zn系フェライト材料の特性等を示している。

【0031】

【表1】

	Fe ₂ O ₃ (mol%)	MnO (mol%)	ZnO (mol%)	NiO (mol%)	Bs (mT)	Pcv (kW/m ³)	B.Temp. (°C)	μi	副成分
比較例1	60.0	21.0	15.0	4.0	467	1410	60	824	
実施例1	63.0	17.0	18.0	2.0	494	661	100	1059	
実施例2	65.0	17.0	16.0	2.0	515	897	100	784	
実施例3	67.0	18.5	14.0	0.5	505	988	100	702	
比較例2	70.0	14.5	15.0	0.5	463	2675	100	389	
比較例3	67.0	21.0	10.0	2.0	475	1225	80	742	SiO ₂ :100ppm
実施例4	65.0	19.0	14.0	2.0	519	964	80	928	CaCO ₃ :1500ppm
実施例5	64.0	16.5	18.0	1.5	501	770	100	901	Nb ₂ O ₅ :200ppm
比較例4	65.0	13.5	21.0	0.5	474	1045	140	571	
実施例6	67.0	18.5	14.0	0.5	505	988	100	702	* SiO ₂ の含有量と CaCO ₃ の含有量と の重量比=0.07
実施例7	64.0	18.0	16.0	2.0	500	731	80	1074	
実施例8	64.0	18.0	14.0	4.0	515	943	100	819	
比較例5	64.0	16.0	14.0	6.0	512	1358	120	584	
従来例1	70.0	15.0	15.0	-	470	3207	140	220	
従来例2	60.0	25.0	15.0	-	456	1431	20	1300	*1
従来例3	70.0	10.0	20.0	-	468	2818	40	250	
従来例4	70.0	10.0	20.0	-	503	1846	100	490	*2

Bs :飽和磁束密度(100°C)

Pcv :ボトム温度におけるコア損失

B.Temp. :ボトム温度

μi :初透磁率(25°C)

焼成 :酸素分圧1%、1350°C

副成分 *1:SiO₂:60ppm CaCO₃:700ppm Nb₂O₅:250ppm Ta₂O₅:50ppm*2:SiO₂:100ppm CaCO₃:700ppm Ta₂O₅:300ppm

【0032】

表1に示すように、本発明によるフェライト材料は、従来例1～4と同等の450mT以上の飽和磁束密度を有しているながら、コア損失が1000kW/m³以下となっており、従来例対比、コア損失が相当程度低減されていることがわかる。特に、本発明によれば、500mT以上の飽和磁束密度および900kW/m³以下、さらには800kW/m³のコア損失を得ることが可能である。

【0033】

比較例1、実施例1、実施例2、実施例3および比較例2は、この順にFe₂O₃が増加している。その中で、Fe₂O₃が60.0mol%と本発明の範囲よ

り少ない場合、および70.0mol%と本発明の範囲より多い場合に飽和磁束密度が低くかつコア損失が大きいことがわかる。

次に、比較例3、実施例4、実施例5および比較例4は、この順にZnOが増加している。その中で、ZnOが10.0mol%と本発明の範囲より少ない場合、および21.0mol%と本発明の範囲より多い場合に飽和磁束密度が低くコア損失が大きいことがわかる。

以上の結果より、本発明をMnZnNi系に適用する場合において、高飽和磁束密度、かつ低コア損失を確保するために、Fe₂O₃を62～68mol%の範囲、ZnOを12～20mol%の範囲に設定することが重要であることがわかる。

【0034】

実施例6、実施例7、実施例8および比較例5は、この順にNiOが増加している。この実施例および比較例を見ると、NiOの添加によりコア損失や飽和磁束密度が変動していることがわかる。

NiOの添加により飽和磁束密度が向上すること、6.0mol%添加した比較例のコア損失が1000kW/m³を超えることを考慮してNiOの添加量を設定する必要がある。NiOの添加量は2～4mol%近傍とすることが最も望ましい。

【0035】

ボトム温度 (B.Temp.) に着目すると、本発明によるフェライト材料は、ボトム温度を80～120℃の範囲内に設定することができる。また、初透磁率 (μ_i) についても、本発明による実施例は、従来例と同等の値を得ていることがわかる。

【0036】

(第2実施例)

実施例1と同様の工程により、表2に示す組成を有するフェライトコアを作製するとともに、実施例1と同様に特性等を測定した。その結果を表2に併せて示す。

【0037】

【表2】

	SiO ₂ (ppm)	CaCO ₃ (ppm)	SiO ₂ の含有量と CaCO ₃ の含有量 との重量比	B _s (mT)	P _{cv} (kW/m ³)	B.Temp. (°C)	μ _i
実施例10	100	1500	0.07	498	665	100	1182
実施例11	150	1500	0.10	496	689	100	1089
実施例12	200	1500	0.13	505	703	100	1002
比較例6	300	1500	0.20	507	1241	100	601
実施例13	150	1000	0.15	493	830	100	971
実施例14	150	2000	0.08	495	746	100	1083
比較例7	150	3000	0.05	492	1046	100	874

B_s :飽和磁束密度(100°C)P_{cv} :ボトム温度におけるコア損失

B.Temp. :ボトム温度

μ_i :初透磁率(25°C)

焼成 :酸素分圧1%、1350°C

主成分 :Fe₂O₃ : 63 mol%

MnO : 17.5 mol%

ZnO:17.5 mol%

NiO: 2 mol%

副成分 :Nb₂O₅:200ppm

【0038】

表2に示すように、第1副成分としてのSi_iおよびCaとともに、所定量の添加によりコア損失(P_{cv})を低減できることがわかる。ただし、Si_iの場合にはSiO₂換算で300ppm、Caの場合にはCaCO₃換算で3000ppmの添加量になるとコア損失が大きくなる。

【0039】

(第3実施例)

実施例1と同様の工程により、表3に示す組成を有するフェライトコアを作製するとともに、実施例1と同様に特性等を測定した。その結果を表3に併せて示す。

【0040】

【表3】

		添加量 (ppm)	Bs (mT)	Pcv (kW/m ³)	B.Temp. (°C)	μ_i
Nb_2O_5	実施例15	100	508	911	100	785
	実施例16	200	507	812	100	875
	実施例17	300	505	1109	100	729
	比較例9	500	510	1253	100	782
ZrO_2	実施例18	200	494	832	100	1000
	実施例19	500	505	795	100	942
	実施例20	800	514	1025	100	751
Ta_2O_5	実施例21	200	494	1011	100	892
	実施例22	500	508	810	100	980
V_2O_5	実施例22	200	510	1126	100	761
	実施例23	500	513	1070	100	583
GeO_2	実施例24	200	494	827	100	936
	実施例25	500	497	977	100	851
In_2O_5	実施例26	200	496	1165	80	900
	実施例27	500	502	1037	100	888
Ga_2O_5	実施例28	200	493	1105	100	809
	実施例29	500	498	1067	100	866

Bs : 飽和磁束密度(100°C)

Pcv : ボトム温度におけるコア損失

B.Temp. : ボトム温度

 μ_i : 初透磁率(25°C)他成分 : Fe_2O_3 : 64.0 mol% MnO : 17.5 mol% ZnO : 16.5 mol% NiO : 2.0 mol% SiO_2 : 100 ppm CaCO_3 : 1500 ppm* SiO_2 の含有量と CaCO_3 の含有量との重量比=0.07

【0041】

表3に示すように、第2副成分(Nb_2O_5 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 In_2O_5 、 Ga_2O_5)または第4副成分(V_2O_5 、 GeO_2)を添加しても、500mT近傍の飽和磁束密度(Bs)を有しているながら、1200kW/m³以下のコア損失(Pcv)が得られることがわかった。第2副成分の中では Nb_2O_5 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、第4副成分の中では GeO_2 の効果が大きい。その Nb_2O_5 について言えば、400ppmを超える量の添加はかえってコア損失を増大させるので

、400 ppm以下の添加量とすることが望ましい。

【0042】

(第4実施例)

実施例1と同様の工程により、表4に示す組成を有するフェライトコアを作製するとともに、実施例1と同様に特性等を測定した。その結果を表4に併せて示す。

【0043】

【表4】

	SnO ₂ (ppm)	TiO ₂ (ppm)	Bs (mT)	Pcv (kW/m ³)	B.Temp. (°C)	μ_i
実施例30	1000	0	496	1049	100	821
実施例31	5000	0	491	1103	100	690
実施例32	0	1000	498	1188	100	695
実施例33	0	3000	493	995	100	680
実施例34	0	5000	485	930	100	680

Bs : 飽和磁束密度(100°C)

Pcv : ボトム温度におけるコア損失

B.Temp. : ボトム温度

μ_i : 初透磁率(25°C)

他成分 : Fe₂O₃ : 64.0 mol% MnO: 17.5 mol% ZnO: 16.5 mol%

NiO: 2.0 mol% SiO₂: 100 ppm CaCO₃: 1500 ppm

* SiO₂の含有量とCaCO₃の含有量との重量比=0.07

【0044】

表4に示すように、第3副成分としてSnO₂またはTiO₂を添加することにより、コア損失(Pcv)を低減できることがわかる。ただし、その添加量が多くなると飽和磁束密度(Bs)が低下する傾向にあるため、添加する場合には1000 ppm以下の量とすることが望まれる。

【0045】

(第5実施例)

焼成温度と酸素分圧を表5に示す条件とする以外は実施例1と同様の工程により、表5に示す組成を有するフェライトコアを作製した。実施例1と同様に特性等を測定した結果を表5に併せて示す。

【0046】

【表5】

	Fe ₂ O ₃ (mol%)	MnO (mol%)	ZnO (mol%)	NiO (mol%)	焼成温度 (°C)	酸素分圧 (%)	Bs (mT)	Pcv (kW/m ³)	B.Temp. (°C)	μ_i	相対密度 (%)	平均結晶 粒径 (μ m)
実施例35	64.0	17.5	16.5	2.0	1300	0.5	489	746	100	1390	96.0	10
実施例36	64.0	17.5	16.5	2.0	1300	0.5	496	813	100	847	-	-
実施例37	64.0	17.5	16.5	2.0	1300	0.5	508	944	100	830	-	-
実施例38	64.0	17.5	16.5	2.0	1300	0.5	497	733	100	919	-	-
実施例39	64.0	17.5	16.5	2.0	1300	0.5	499	755	100	910	-	-
実施例40	64.0	17.5	16.5	2.0	1330	0.8	502	827	100	879	96.9	13
実施例41	64.0	17.5	16.5	2.0	1350	1.0	506	840	100	855	97.7	16
実施例42	64.0	17.5	16.5	2.0	1380	1.4	517	1022	100	693	98.1	20
実施例43	64.0	17.5	16.5	2.0	1400	1.7	502	1189	100	593	97.4	25

Bs : 飽和磁束密度 (100°C)

B.Temp. : ボトム温度

Pcv : ボトム温度におけるコア損失
 μ_i : 初透磁率 (25°C)副成分 : SiO₂: 100 ppm CaCO₃: 1500 ppm Nb₂O₅: 200 ppm実施例36 : 上記 + MoO₃ 100ppm実施例37 : 上記 + MoO₃ 200ppm

実施例38 : 上記 + P 17ppm

実施例39 : 上記 + P 27ppm

* SiO₂の含有量とCaCO₃の含有量との重量比 = 0.07

【0047】

表5に示すように、焼成温度が高くなるにつれて飽和磁束密度（B_s）は向上する傾向にあるがコア損失（P_{c v}）が高くなり、また初透磁率（μ_i）が低下する傾向にある。したがって、焼成温度は1380℃以下、より具体的には1300～1380℃の範囲で設定することが望ましい。

実施例35、実施例40～43については、相対密度および平均結晶粒径を測定した。その結果を表5に併せて示す。いずれも相対密度は95%以上を示し、平均結晶粒径は10～25μmの範囲にあることがわかる。

また、実施例36～39の結果から、第4副成分としてのM_oO₃、Pが1300℃という比較的低温の焼成温度であっても、高い飽和磁束密度を得るために有効な元素であることがわかる。よって、M_oO₃、P等の第4副成分を所定量添加した場合には、焼成温度を1340℃以下、さらには1280～1330℃程度に設定することができると推察される。なお、実施例38、39以外の実施例も不純物としてPを7ppm程度含んでいる。

【0048】

(第6実施例)

焼成温度を1300℃とし、かつ第4副成分を添加した以外は実施例1と同様の工程により、表6に示す組成を有するフェライトコアを作製した。実施例1と同様に特性等を測定した結果を表6に併せて示す。なお、Pを除く第4副成分は酸化物として、Pについてはリン酸カルシウムとして添加した。表6中、PについてはP換算での添加量を示している。また、焼成温度を1300℃とするが第4副成分を添加していないフェライトコア（実施例35）の特性、第4副成分としてのM_oO₃を添加したフェライトコア（実施例36、37）の特性も、比較の便宜のために表6に併せて示す。なお、実施例44～57の焼成時間はいずれも5時間、焼成時の酸素分圧は0.5%である。

【0049】

【表6】

第4副成分		添加量 (ppm)	相対密度 (%)	Bs (mT)	Pcv (kW/m ³)	B.Temp. (°C)	μ_i	焼成温度 (°C)
なし	実施例35	—	96.0	489	746	100	1390	1300
P換算 (Ca ₃ (PO ₄) ₂)	実施例44	10	96.8	497	753	100	919	1300
	実施例45	20	96.6	499	755	100	910	1300
MoO ₃	実施例36	100	97.1	496	813	100	847	1300
	実施例37	200	97.4	508	944	100	830	1300
	実施例46	500	97.2	499	964	100	974	1300
V ₂ O ₅	実施例47	100	96.2	499	788	100	1002	1300
	実施例48	200	96.5	499	760	100	992	1300
	実施例49	500	96.2	496	888	100	952	1300
GeO ₂	実施例50	200	95.9	494	776	100	962	1300
	実施例51	500	95.4	494	780	100	973	1300
Bi ₂ O ₃	実施例52	200	95.8	494	795	100	980	1300
	実施例53	500	96.5	502	981	90	988	1300
Sb ₂ O ₃	実施例54	200	95.9	496	747	100	1086	1300
	実施例55	500	97.0	497	798	100	961	1300
	実施例56	1000	97.3	507	794	100	1100	1300
	実施例57	2000	97.3	505	913	100	945	1300

Bs : 飽和磁束密度(100°C)

Pcv : ボトム温度におけるコア損失

B.Temp. : ボトム温度

 μ_i : 初透磁率(25°C)他成分 : Fe₂O₃ : 64.0 mol% MnO: 17.5 mol% ZnO: 16.5 mol%NiO: 2.0 mol% SiO₂: 100 ppm CaCO₃: 1500 ppmNb₂O₃: 200 ppm* SiO₂の含有量とCaCO₃の含有量との重量比=0.07

【0050】

表6に示すように、第4副成分を添加することによって、飽和磁束密度(Bs)が向上した。しかも、第4副成分を添加した実施例36、37、44～57は、いずれも1000 kW/m³以下のコア損失(Pcv)を得ている。よって、第4副成分の添加は、コア損失(Pcv)の上昇を抑えつつ、飽和磁束密度(Bs)を向上させる上で有効であるといえる。特に、MoO₃を200 ppm添加した実施例37、Bi₂O₃を500 ppm添加した実施例53、Sb₂O₃を1000 ppm添加した実施例56、同じくSb₂O₃を2000 ppm添加した実施

例57については、1300℃という比較的低温な焼成温度においても、500mTという高い飽和磁束密度(Bs)を示していることが注目される。

また、ボトム温度(B.Temp.)に着目すると、本発明によるフェライト材料は、ボトム温度を80～120℃の範囲内に設定することができる事がわかる。さらに、初透磁率(μi)についても、本発明による実施例は、従来例と同等の値を得ていることがわかる。

以上の結果から、第4副成分を添加することによって、焼成温度が1300℃の場合であっても、95%以上の相対密度、490mT以上の飽和磁束密度(Bs)および1000kW/m³以下のコア損失(Pcv)を達成することができる事がわかった。また、ボトム温度については80～120℃の範囲内、さらには90～100℃の範囲内に設定することができることも確認できた。

【0051】

(第7実施例)

Niを主成分として含有しない場合においても、第4副成分の添加が有効であることを確認するために行った実験を、第7実施例として示す。

主成分としてNiを含有せず、かつ第4副成分を添加した以外は実施例1と同様の工程により、表7に示す組成を有するフェライトコアを作製した。実施例1と同様に特性等を測定した結果を表7に併せて示す。なお、実施例58～61の焼成時間、焼成時の酸素分圧は以下の通りである。

実施例58、59：焼成時間 5時間、酸素分圧1.0%

実施例60、61：焼成時間 5時間、酸素分圧0.5%

【0052】

【表7】

	Fe ₂ O ₃ (mol%)	MnO (mol%)	ZnO (mol%)	NiO (mol%)	MoO ₃ (第4副成分) (ppm)	焼成温度 (°C)	酸素分圧 (%)	相対密度 (%)	B _s (mT)	P _{cv} (kW/m ³)	B.Temp. (°C)	μ _i
実施例58	64.0	16.0	20.0	—	—	1350	1.0	96.2	467	736	100	1103
実施例59	64.0	16.0	20.0	—	100	1350	1.0	97.4	484	1065	110	866
実施例60	66.0	17.0	17.0	—	—	1300	0.5	96.7	492	919	110	758
実施例61	66.0	17.0	17.0	—	100	1300	0.5	97.4	511	1019	110	711

B_s：飽和磁束密度 (100°C)

B.Temp.：ボトム温度

P_{cv}：ボトム温度におけるコア損失μ_i：初透磁率 (25°C)副成分：SiO₂: 100 ppm CaCO₃: 1500 ppm Nb₂O₅: 200 ppm* SiO₂の含有量とCaCO₃の含有量との重量比=0.07

【0053】

表7に示すように、実施例58と実施例59は、実施例59が第4副成分としてのMoO₃を添加されたものであることを除き、同一の条件で作製されたものである。実施例58と実施例59を比較すると、MoO₃を添加した実施例59の方が高い相対密度および飽和磁束密度(Bs)を示している。よって、Niを主成分として含有しない場合においても、第4副成分としてのMoO₃を添加することにより、相対密度および飽和磁束密度(Bs)が向上することがわかった。

ここで、ともにMoO₃を100ppm添加されたものであるが、その焼成温度が相違する実施例59(焼成温度：1350℃)と実施例61(焼成温度：1300℃)を比較すると、実施例61は511mTという高い飽和磁束密度(Bs)を示しつつ、実施例59よりも低いコア損失(Pcv)を示した。よって、Niの有無に拘わらず、第4副成分の添加は、1300℃という比較的低温での焼成を可能にする上で有効であることが確認された。

以上説明の通り、Niを主成分として含有しない場合においても、第4副成分の添加が飽和磁束密度(Bs)の向上および低温焼成に寄与することがわかった。また、Niを主成分として含有しない場合においても、ボトム温度を100～110℃の範囲内に設定することができる事がわかった。

【0054】

(第8実施例)

焼成時の酸素分圧および温度を表8に示す条件とする以外は実施例1と同様の工程により、表8に示す組成を有するフェライトコアを作成した。実施例1と同様に特性等を測定した結果を表8に併せて示す。

【0055】

【表8】

	Fe ₂ O ₃ (mol%)	MnO (mol%)	ZnO (mol%)	NiO (mol%)	焼成温度 (°C)	P O ₂ (%)	Bs (mT)	Pcv (kW/m ³)	B.Temp. (°C)	μi
実施例62	63.0	17.5	17.5	2.0	1350	2.0	496	687	100	1129
実施例63	63.0	17.5	17.5	2.0	1350	1.5	498	675	100	1132
実施例64	63.0	17.5	17.5	2.0	1350	1.0	498	673	100	1209
実施例65	63.0	17.5	17.5	2.0	1350	0.5	495	766	100	1074
実施例66	63.0	17.5	17.5	2.0	1350	0.2	498	948	80	1073

Bs : 飽和磁束密度(100°C) Pcv : ボトム温度におけるコア損失
 B.Temp. : ボトム温度 μi : 初透磁率(25°C)

副成分 : SiO₂: 100 ppm CaCO₃: 1500 ppm Nb₂O₅: 200 ppm

* SiO₂の含有量とCaCO₃の含有量との重量比=0.07

【0056】

表8において、実施例62～66を見ると、焼成時の酸素分圧(P O₂)が変動するとコア損失(Pcv)が変動する。そして、より低いコア損失を得たい場合には、焼成時の酸素分圧を1%以上にすることが望ましいことがわかる。

【0057】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、高温域における飽和磁束密度が高く、かつ低損失なフェライト材料を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温域における飽和磁束密度が高く、かつ損失が低いフェライト材料の提供を課題とする。

【解決手段】 Fe_2O_3 ：62～68mol%， ZnO ：12～20mol%， NiO ：0.2～5mol%，残部実質的に MnO を主成分とする焼結体とする。この焼結体によれば、100°Cにおける飽和磁束密度が450mT以上（測定磁界：1194A/m）、コア損失の最小値が1200kW/m³以下（測定条件：100kHz、200mT）、コア損失が最小値を示す温度であるボトム温度が60～130°C、かつ室温における初透磁率が700以上の特性を得ることができる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-382476
受付番号	50201993035
書類名	特許願
担当官	小野寺 光子 1721
作成日	平成15年 2月20日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100100077

【住所又は居所】 東京都千代田区岩本町1丁目4番3号 KMビル
8階 大場国際特許事務所

【氏名又は名称】 大場 充

次頁無

特願2002-382476

出願人履歴情報

識別番号 [000003067]

1. 変更年月日 1990年 8月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
氏 名 ティーディーケイ株式会社

2. 変更年月日 2003年 6月27日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
氏 名 TDK株式会社